

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-174418

⑬ Int. CL

C 08 F 220/22  
220/38

識別記号

MMT  
MMU

庁内整理番号

8620-4J  
8620-4J  
8723-4L

⑭ 公開 平成3年(1991)7月29日

D 21 H 1/34 E\*

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ベルフルオロアルキル基を持つコポリマーの分散液

⑯ 特願 平2-282059

⑰ 出願 平2(1990)10月22日

優先権主張 ⑱ 1989年10月27日 ⑲ 西ドイツ(DE)⑳ P3935859.3

⑳ 発明者 ユツタ・レットガー

ドイツ連邦共和国デ-5000ケルン80・アンドレアス・グリ  
フィウス・シュトラーセ 20⑳ 発明者 カルルーハインツ・バ  
ソンドイツ連邦共和国デ-5090レーフエルクーゼン・ブルツク  
ナーシュトラーセ 6

⑳ 発明者 ベルナー・マウラー

ドイツ連邦共和国デ-5090レーフエルクーゼン3・ドーム  
ブリック 8⑰ 出願人 バイエル・アクチエン  
ゲゼルシヤフト

ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)

⑯ 代理人 弁理士 小田島 平吉  
最終頁に続く

## 明細書

## 1 発明の名称

ベルフルオロアルキル基を持つコポリマー  
の分散液

## 2 特許請求の範囲

1. ベルフルオロ化銀中に少なくとも6個のC原子を有するエチレン性不飽和ベルフルオロアルキルモノマーおよびベルフルオロアルキル基を持つないエチレン性不飽和モノマーのコポリマー又はグラフトコポリマーの水性分散液において、さらに、少なくとも6個の互いに直線状に結合したC原子を含み、1, 2-置換ビニル基を含むかあるいはビニル基を含まないエステル化合物を含むことを特徴とする分散液。

2. 特許請求の範囲第1項記載の水性分散液を使用することを特徴とする、布巾、じゅうたん、革及び紙の仕上げ法。

## 3 発明の詳細な説明

ベルフルオロ化銀中に少なくとも6個のC原子を有するエチレン性不飽和ベルフルオロアルキル

モノマーおよびベルフルオロアルキル基を含まないエチレン性不飽和モノマーのコポリマーおよびグラフトコポリマーの水性分散液であつて、コモノマーとして使用できないある種のエステル化合物をさらに含む水性分散液は、布巾、革などの仕上げに非常に適しており、濡れた疎油および疎水効果が得られる。

ベルフルオロアルキル(メタ)アクリレートを併用して製造されたコポリマーおよびグラフトコポリマーの水分散液は、文献中に数多く記載されており(例えばJP-A-33/59.277, BE-A-677.859, DE-A-3.407.361, DE-A-1.953.345およびDE-A-1.953.349各項)、多くの基材に疎水・疎油剤として使用されている。

ベルフルオロアルキルコポリマー分散液の製造におけるコモノマーとしてのアルキル(メタ)アクリレートの使用、および布の処理へのこのようない分散液の利用もすでに公知であり(例えばUS

特開平3-174418 (2)

-A-2,803,615およびU.S.-A-3,062,765参照）、疎油化仕上げに加えて疎水化も得られることが多い。

しかしながら、そのようなペルフルオロアルキルコポリマーを用いた疎油／疎水性のこれ以上の改良は、コポリマー分散液のフッ素含有成分を増加させることによってのみ達成できる。

しかしこの利点は、被質化および粘着化のような、それで処理した布の風合いに悪影響を及ぼす欠点を伴う。

従つて、フッ素含有成分を増加することなく、従つて上述の欠点を伴なうことなく疎油／疎水性を与える、効果の高い仕上げ剤を開発するという課題があつた。

かくして、本発明は、ペルフルオロ化粧中に少くとも6個のC原子を有するエチレン性不飽和ペルフルオロアルキルモノマーおよびペルフルオロ基を持たないエチレン性不飽和モノマーのコポリマーおよびグラフトポリマーの水性分散液において、さらに少なくとも6個の互いに直線状に結合

R<sub>1</sub>は、水素又はメチルであり、  
mは、1～4であり、  
nは、4～12である)

の化合物である。

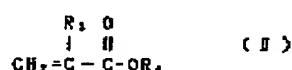
特に好ましいモノマー(I)は、

[式中、

R<sub>1</sub>がC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり、  
R<sub>2</sub>が水素又はメチルであり、  
mが2であり、  
nが6～8である]

のものである。

一方、ペルフルオロアルキル基を含まないモノマーとして適しているものは、一般式



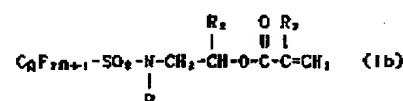
[式中、

R<sub>1</sub>は、水素、メチル又はフッ素であり、  
R<sub>2</sub>は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>～アルキル基である]  
のものである。

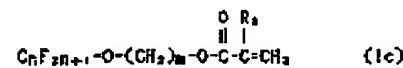
したC原子を含み、1、2-置換ビニル基を含むか又はビニル基を含まないエステル化合物を含むことを特徴とする分散液、および布巾、革および紙の処理へのその利用に関する。

この水性分散液は、約10～30質量%のコポリマー固体の含有率は重量%および約250～450nmの粒度を有する。

ペルフルオロアルキルモノマーとして適しているものは、式



および



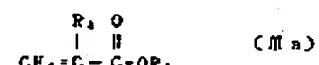
[式中、

R<sub>1</sub>は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり、

好ましいモノマー(I)は、R<sub>1</sub>-H又はメチルおよびR<sub>1</sub>=C<sub>1,2</sub>-C<sub>1,2</sub>-アルキル基の化合物である。

例として挙げられるのは：ベヘニルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノニル又はオクチルアルコールあるいはこのようなアルコールの異性体混合物のアクリルおよびメタクリル酸エステルである。

さらにペルフルオロアルキル基を含まないモノマーとして適しているものは、式(II)：



[式中、

R<sub>1</sub>は、水素、メチル又はフッ素であり、

R<sub>1</sub> は、C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>—アルキルであり、

R<sub>2</sub> は、C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>—アルキル、—CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>、  
—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>、—CH<sub>2</sub>—OCH<sub>3</sub> 又は —CH<sub>2</sub>—O—C<sub>1</sub>—CH<sub>3</sub> であり、

R<sub>3</sub> は、H、CH<sub>3</sub>、F 又は Cl であり、

R<sub>4</sub> は、Cl、F、OR<sub>1</sub>、フェニル、—OCB<sub>1</sub> 又は  
CN であり、

R<sub>5</sub> は、C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>—アルキルである] の化合物である。

特に好みしいモノマー(Ⅲ)は、酢酸ビニル又はプロピオン酸ビニルのようなビニルエステルおよびC<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>—アルコールのアクリルおよびメタクリル酸エステルである。

各々の種類のコモノマーを下記のような割合で含むコポリマーが好みしい：

式(Ⅰ)のペルフルオロアルキルモノマー

—15~70重量%、好みしくは25~60重量%、

る。

これらのエステル化合物製造に使用するのが好みしいモノヒドロキシ成分は、炭素数1~22のアルカノール、例えばメタノール、エタノールおよびプロパノールであり、又例えばステアリルアルコール、およびオレイルアルコールである。

ジオールの脂肪酸エステルは、炭素数4~12の二価アルコール、例えば1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,12-ドデカンジオール又はネオペンチルグリコール等を含む。

本発明に従うエステル化合物のアルコール成分としての3価の化合物には、中でも、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびシクロヘキサントリオールが含まれる。

使用可能なポリオールは、例えばベンタエリトリトール、ソルビトールおよびマンニトール、並びにグルコールやラルクトース等の单

式(Ⅱ)のコモノマー

—5~35重量%、好みしくは10~25重量%、

式(Ⅲ)のコモノマー

—15~65重量%、好みしくは20~55重量%。

水に不溶のコモノマーが一般に好みしいが、醸油/穀水仕上げの間に種々の基材にある程度固着することを確認にするため、水溶性のコモノマーも10重量%までの量で、好みしくは2重量%までの量で使用される。

エステル化合物(Ⅳ)として適しているものは：

1) 合成又は天然の、鎖長C<sub>1</sub>—C<sub>22</sub>の飽和、不飽和および/又は既換脂肪酸のモノ、ジー、トリおよびポリオールとのエステルおよび/又は部分エステル。好みしい脂肪酸は、オレイン酸、ステアリン酸、アラキシ酸、ベヘン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、リノール酸、リノレン酸、ラウリン酸、エレオステアリン酸および天然物から得られる脂肪酸であ

るおよび琥珀、マルトース、乳糖およびタウロノース等のオリゴ糖である。

天然エステルおよび部分エステルとして適しているのは、牛脂、醸油、牛脂油、バーム油、オリーブ油、蓮花生油、とうもろこし油、あまに油、なたね油、大豆油、ひまわり油、ココナツ油、バーム核油、ひまし油およびバブナ油である。

2) ジー、トリおよびテトラカルボン酸の、鎖長C<sub>1</sub>—C<sub>22</sub>の飽和および不飽和脂肪族アルコールとのエステルおよび/又は部分エステル。カルボン酸成分の例として挙げられるのは、炭素数4~10のジカルボン酸、例えばセバシン酸、フタル酸およびイソフタル酸、トリカルボン酸、例えばクエン酸およびトリメリット酸、およびテトラカルボン酸としてピロノリット酸である。

3) 分子量が約1,000~8,000の多価アルコールと多価芳香カルボン酸を基にしたポリエステル。

エステル(V)は、頭に少くとも6個の炭素原子を含んでいるのが好ましい。

(I)～(3)で述べたエステルは、混合物として使用しても有利である。本発明に従い使用するエステル化合物は公知である。本発明に従うコポリマー製造においては、エステル化合物を直接使用しても良いが一製造は乳化重合法で行うので一水性乳液の形態で使用するとより有利である。

水性乳液は、該エステル化合物を5～40重量%の濃度で含み、好ましいものは10～30重量%である。乳液の調製に使用できる乳化剤は、非イオン性、アニオン性又はカチオン性、あるいは、アニオン性/非イオン性又はカチオン性/非イオン性界面活性化合物の組み合わせで良く、乳化する化合物およびそれらの混合物に対し2～25、好ましくは5～15重量%で良い。乳化の方法は一般的に公知である。

本発明によるペルフルオロアルキルコポリマー分散液の製造のために、上記のエステル化合物は、共重合に用いられるモノマーの合計量に対して2

アルカノールアミンとの反応によって得られる尿素樹脂およびメラミン樹脂である。

この場合の特に好ましい具体例は、このようなメラミン樹脂化合物とパラフィン樹脂又はパラフィンワックスの組み合わせである。

本発明の分散液は、すでに公知の方法、例えば水中における乳化重合法によつて製造する。

共重合反応においては、補助溶媒を使用するのが有利で、それについては例えば：U.S.-A-3,062,765に記載されている。さらに、水と不混和性の溶動溶媒、例えばアルキルアセテート、アルキルプロピオネット又はクロロアルキルカーボン等を使用することも可能である。メチルアセテート又はメチルプロピオネットの使用が特に有利である。重合が終つた後で補助溶媒は蒸留により除去する。

乳液は、攪拌装置、超音波装置又はホモジナイザーで調製する。

重合反応は、過酸ラジカルを形成する試薬により開始する。過酸ラジカルを形成する試薬として

～50、好ましくは5～35重量%使用する。

本発明による分散液は、例えばDE-A-3,407,361および3,407,362に記載されているような他のポリマー、特に例えばDE-A 956,990に記載されているような親水性ビニルポリマー(V)および/又は疎水性(V)を、一場合によつてはグラフト重合として含んでいても良く、その量はコポリマー(I)、(II)および(III)に対して8～30重量%が好ましい。

ビニルポリマー(V)の例として述べているのは、イソブチルメタクリレート又はブチルアクリレートのような(MA)アクリレートのコポリマーで、例えばステアリルメタクリレートのように親水性アルキル基を含むコモノマーを少くとも1種含んでいるものである。

疎水性(V)の例として述べているのは、例えばEP-A-324,354に述べられているような、ヘキサメチロールメラミンベンタメチルエーテルと脂肪酸および場合によつてはメチルジ

過しているのは、例えばアゾジ-イソブチロニトリルのような脂肪族アゾ化合物、および有機あるいは無機ペルオキシドであり、これらの試薬は通常の量で使用する。有機ペルオキシドとして挙げられるものは：ジベンゾイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、tert.一ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、およびジクロヘキシルペルカーボネートのようなペルカーボネートである。無機ペルオキシドとしては、過硫酸のアルカリ金属塩が特に過している。

過合反応の温度は、一般に100℃までであり、50～100℃が好ましく、60～90℃が特に好ましい。

共重合反応は、酸化還元系を用いることにより40℃以下で行うこともできる。開始系として過しているのは例えば、ペルオキシジカルペートとビサルファイト又はチオサルファートのような還元性硫黄化合物の混合物あるいはジアシルペルオキシドと3級アミンの組み合わせである。メルカプト化合物又は脂肪族アルデヒドに近く公知の

連鎖移動剤を、分子量又は分子量分布の調整に用いることができる。

通常のアニオン、カチオン又は非イオン性乳化剤およびイオン性および非イオン性乳化剤の組み合わせを、本発明の分散液の安定化およびモノマー乳液の調整のために使用することができる。

使用するカチオン性乳化剤としては、第四アンモニウムおよびビリジニウム塩、例えばステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド又はN,N,N-トリメチル-N-ペルフルオロオクタンスルホニアミドプロピルアンモニウムクロリドがある。

アニオン性乳化剤の例は、アルキルスルホキート、アルキルアリールスルホネート、脂肪族アルコールスルホキート又はスルホ酸はく酸エステルおよびさらに、ペルフルオロアルキル基を含む乳化剤、例えばペルフルオロオクタンスルホン酸のアンモニウム又はテトラエチルアンモニウム塩又はN-エチル-N-ペルフルオロオクタンスルホニルグリシンのカリウム塩である。

分散液は、これらの素材に疎油および疎水性を与える。

本発明の分散液は、フッ素を含む又はフッ素を含まない他の分散液と組み合わせて用いることができる。

じゅうたんの仕上げのために、本発明によるコポリマーおよびグラフトポリマーは、本発明に従つて使用するエステル化合物を含む水性分散液の状態で、好ましくは例えばDE-A-3,307,420に記載されているような有機シロキサンのコロイド水性分散液と組み合わせて、および場合によつては他のフッ素一含有分散液と組み合わせて使用する。

驚くべきことにここで本発明による分散液は、布、革および紙のような素材を処理すると非常に改良された疎油および疎水効果を与えることが発見された。

天然および合成材料、例えば革、紙、繊維、糸、不織布および織物およびメリヤス生地、特にセルロースとその誘導体、およびポリエステル、ポ

コポリマー分散液の安定性は、特に非イオン性乳化剤により増加する。

非イオン性乳化剤の例は、ポリグリコールエーテル、例えばブロツク構造を持つものも含めてエチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーならびに脂肪族アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸、脂肪酸アミドおよびソルビトールモノオレエートのアルコキシル化物、特にエトキシル化物である。

好ましい具体例において、(I)、(II)および(III)の場合は、(IV)の存在下および場合によつては(V)および/又は(VI)の存在下で行う。この場合(V)および(VI)は、分散液の状態で使用するのが好ましい。

本発明の分散液は、天然および合成材料、例えは革、紙、繊維、フィラメント、糸、不織布、織物およびメリヤス生地、特にセルロースとその誘導体およびポリエステル、ポリアミドおよびポリアクリロニトリル素材、毛又は絹でできているじゅうたん等の処理に非常に適しており、本発明の

アミドおよびポリアクリロニトリル素材、毛、絹などで作られているじゅうたんは、本発明の分散液を使用し、好結果で疎油および疎水性仕上げを行うことができる。

上述のエステル化合物を加えて製造した本発明の分散液を使用すると、その性質に大きな影響を持つペルフルオロー含有成分の分散液中の含有量を増すことなく、疎油および疎水性を改良することができる。

通常の疎油および疎水性仕上げ配合剤は、樹脂中のペルフルオロー含有成分の含有率をかなり増さないと、同等の疎油/疎水性仕上げを達成できず、それによつてその配合剤で処理した材料に硬化および粘着などの欠点が生じ、例えばこの配合剤で処理した布の風合いなどの特性に悪影響を及ぼす。これらの欠点は、本発明のコポリマー分散液の使用により避けられることがある。

仕上げは公知の方法例えば室温~40°における浸液法あるいはバッド法、およびスロップバッド法、噴霧又は泡剤適用およびそれに続く80~

180℃、軽ましくは120~150℃における温度処理によつて行うことができる。

#### 実施例

##### 実施例A

###### グリセロールモノオレート乳化

ナリガラスフランジを持つ24の容器中で、24.0重量部のグリセロールモノオレート(約50%のモノグリセリドおよび約3.8%のジーオおよび1.2%のトリグリセリドの混合物)を7.2重量部のC<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド(水中、濃度約50%)および4.8重量部の約5.6エチレンオキシド単位を含むオレイルアルコール-エチレンオキシド付加物と共に、ナリガラスフランジのついに搅拌器を用い、70℃にて30分間搅拌し、均一油相が存在するようとする。搅拌機をULTRA-TURRAX分散装置に換え、1.008重量部の脱イオン水(温度:60~70℃)を45~60分かけて滴下する(分散装置の回転速度:1分当たり10,000回転)。粗粒0.1~0.6mmで濃度約20%の安定

間搅拌し、均一油相が存在するようとする。

60℃の脱イオン水1.200重量部を、ナリガラスフランジを持つ24の容器中でULTRA-TURRAX分散装置にて機械的に搅拌する(1分当たり10,000回転)。加熱可能(60℃)は滴下ポートを通じて有機相をこの第1成分に約30分かけて量りこむ。最後にさらに5分続けて分散装置を回転させる。

調成の終つた乳液の固体含有量は約21.5%である。

#### 実施例1

以下の溶液を室温で調製し、15分間搅拌する。

##### 溶液1

###### 143.1 重量部の 例Aに従つて調製した乳液

10.25 " 10エチレンオキシド単位を含むエトキシ化ノニルフェノール  
4.16 " ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロリド

その後540重量部の脱イオン水を加え、相液を搅拌しながら50℃に加熱する。

な水性乳液が得られる。

#### 実施例B

###### グリセロールトリオレートの乳化

グリセロールトリオレートを例Aで述べたと同様の方法で乳化する。

##### 高分子:

240 重量部の	グリセロールトリオレート
24 "	2-エチルヘキサノール-プロピレン オキシド-エチレンオキシド付加物 (8プロピレンオキシド単位、6エチレ ンオキシド単位)
1.056 "	脱イオン水

濃度約20%の安定な水性乳液が得られる。

#### 実施例C

###### ひまわり油の乳化

300重量部のひまわり油を28.5重量部のC<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-アルキルアルコール-エチレンオキシド付加物(約4モルのエチレンオキシド)および1.5重量部のひまし油と約30モルのエチレンオキシドの反応生成物と共に60℃にて30分

以下の溶液2は50℃で調製し、溶液3は30℃で調製する。

##### 溶液2

450 重量部の	酢酸エチル
43.4 "	N-メチル-N-ペルフルオロオク タンスルホンアミドエチルメタクリ レート
12.7 "	ステアリルメタクリレート
18.45 "	酢酸ビニル

##### 溶液3

0.918 重量部の	ジラウロイルペルオキシド
0.267 "	tert-ブチルペルビバレート
8.4 "	酢酸エチル

溶液1および2を共に50℃にし粒径が一定になるまで40~50℃にて乳化槽中で乳化する。得られた乳液を搅拌機、逆流冷却器および内擱温度計を備えた反応器に入れ、30℃に冷却する。その後溶液3を30℃にて量り入れ、溶液を30~40℃で15分間搅拌する。それから30分かけて60℃に加熱し、60~70℃で1時間搅拌

性する。その後70～80℃で3時間反応させ、その間酢酸エチルは追加してつけた蒸留装置により留去する。混合液は、続いて83～85℃にてさらに2時間、85～90℃にて3時間搅拌する。

固体含有率： 14.4%

固体中のフッ素含有率： 20.1%

平均粒径： 367nm

(光散乱により)

#### 実施例2

a) 以下の溶液を室温で溶解し、30分間搅拌する。

#### 溶液1

143.1 重量部の 例Aに従つて調製した乳液

10.25 " 10エチレンオキシド単位を含むエトキシル化ノルフエノール  
4.18 " ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロリド

その後540重量部の脱イオン水を加え、溶液を搅拌しながら50℃に加熱する。

以下の溶液2を50℃および溶液3を30℃

その後30分かけて60℃に加熱し、60～70℃にて1時間搅拌する。それから70～80℃にて3時間反応させ、その間酢酸エチルは追加してつけた蒸留装置により留去する。混合液は、続いてさらに85℃にて3時間、85～90℃にて1時間搅拌する。

固体含有率： 15.4%

固体中のフッ素含有率： 17.9%

平均粒径： 225nm

(光散乱により)

#### b) グラフトベースの調製

例えばロE-A-3,800,845およびUS特許2,398,569に述べられているように、グラフトベースに使用できるメラミン縮合生成物は、例えばアミノトリアジンのメチロール化生成物又はそれらのエーテル化又は上記エステル化生成物と例えば脂肪族カルボン酸及びアミンとの重結合反応によつて得られる。この場合、カルボン酸を最初にメラミン誘導体と反応させ、その後アミノ成分

で調製する。

#### 溶液2

450 重量部の 酢酸エチル

43.4 " N-メチル-N-ペルアルオロオクタンスルホンアミドエチルメタクリレート  
12.7 " ステアリルメタクリレート  
18.45 " 酢酸ビニル  
14.63 " 実施例2 b.)によるグラフトベース

#### 溶液3

0.918 重量部の ジタクリルペルオキシド

0.267 " tert-ブチルペルビバシート  
0.4 " 酢酸エチル

溶液1および2を共に50℃とし、粒径が一定になるまで乳化機中で40～50℃にて乳化する。得た乳液を搅拌機、遠心冷却器および内部温度計を備えた反応器に入れ、30℃に冷却する。それから溶液3を30℃にて取り込み、混合液を30～40℃にて30分間搅拌する。

を反応させる(ロE-A-856,990参照)。調製されるグラフトベースは例えば：b.)1モルのヘキサメチロールメラミンペントメチルエーテル、1.5モルのペヘン酸および0.9モルのN-メチルジエタノールアミンを130℃にて3時間反応させて得た縮合生成物50重量%および酸成52%のパラフィン50重量%の混合物；

b.)約50%のC<sub>18</sub>、約40%のC<sub>16</sub>、約5%のC<sub>14</sub>および約5%の他のカルボン酸から成る工業用脂肪酸3モルを80℃にて溶解し、1モルのヘキサメチシメチルメタミンを加え、成分を160～190℃にて24時間反応させて得た重結合物。

#### 実施例3

実施例2 a)で述べた溶液を用い、そこで述べた方法で調製するが、溶液2がグラフトベース2 b.)の代りに7.32重量部の調製縮合生成物

b.) を含む点だけが異なる。

固体含有率： 18.8%

固体中のフッ素含有率： 18.9%

#### 実施例4

コポリマー分散液を実施例2 a) に述べられているように調製するが、例Aに従つて調製したグリセコールモノオレートの乳液を溶媒上に加えず、実施例2 e) で述べたと同量を混合が終り、調製の終つたコポリマー分散液の蒸留が終つた後で加える点だけ異なる。

固体含有率： 15.3%

固体中のフッ素含有率： 17.9%

#### 実施例5 (比較)

実施例2 a) で述べた溶媒を用い、そこで述べた方法で調製を行うが、溶媒上が例Aで調製した本発明に従つて使用されるエステル化合物の水性乳液を含まない点だけが異なる。

固体含有率： 14.4%

固体中のフッ素含有率： 22.8%

平均粒径： 471nm

実施例2 a) と同様の方法で、そこで述べられている溶媒を使用して調製するが、溶媒上が例Aによつて調製したエステル化合物の水性乳液の代りに28.7gのあまに油を含む点だけが異なる。

固体含有率： 18.2%

固体中のフッ素含有率： 17.5%

#### 実施例5 (使用)

実施例1に従つて水分分散液を調製する。この分散液40重量部およびDE3.307.420で述べられているような有機シロキサンのコロイド水性分散液60重量部を混合する。

濃度2.5%のこの混合物の水性分散液をポリアミドじゅうたん(表面水分30%のタフト製品、バイル重量: 500g/m<sup>2</sup>)に(バイル重量に対して)1重量%の該混合物の含浸量がじゅうたん上に染るよう適用(噴霧使用)する。

その後カーベントを125~150℃にて5~15分乾燥し、結合を行い、カーベントを温度23℃、大気の相対湿度65%にて24時間状態調節し、その後技術的試験を行う。

(光散乱による)

#### 実施例6

実施例2 a) で述べられている溶媒を用い、そこで述べられている方法によつて調製を行うが溶媒上が、例Aに従つて調製したエステル化合物の水性乳液の代りに例Bに従つて調製した同量の乳液を含む点だけが異なる。

固体含有率： 15.5%

固体中のフッ素含有率： 17.0%

平均粒径： 295nm

(光散乱による)

#### 実施例7

実施例2 a) と同様の方法により、そこで述べられている溶媒を使用して調製を行うが、溶媒上が例Bに従つて調製したエステル化合物の水性乳液の代りに、例Cによつて調製した同量の乳液を含む点だけが異なる。

固体含有率： 16.5%

固体中のフッ素含有率： 17.9%

#### 実施例8

ポリアミドじゅうたんの仕上げに実施例2~8に従つて調製した分散液を類似の方法で使用した。

技術的試験の結果は表1に示す。

#### 表1

	疏油性 <sup>①</sup>	疏水性 <sup>②</sup>
実施例1	3-4	60/40-50/40
実施例2	5	20/80
実施例3	4-5	30/70-20/80
実施例4	5	20/80
実施例5	2	60/40
実施例6	5	20/80
実施例7	2-3	30/70-20/80
実施例8	3-4	40/60-30/70

本発明に従つて使用するエステル化合物なしで調製したコポリマー分散液(実施例5)に比べ、本発明によるコポリマー分散液は疏油化および疏水化作用両方ににおいて顕著な増進を示す。これらのコポリマー分散液で仕上げをしたじゅうたんの

汚染性も同様に改善され、需要が増している。

- 1) AATCC試験法118による (Sは4より良い)
- 2) 水性-イソプロパノール溶液に対する安定性  
(水/イソプロパノール-60/40は70  
/30より良い)

本発明の主たる特徴および目標は以下のとおりである。

1. ベルフルオロ化鋼中に少なくとも6個のC原子を有するエチレン性不飽和ベルフルオロアルキルモノマーおよびベルフルオロアルキル基を持たないエチレン性不飽和モノマーのコポリマー又はグラフトコポリマーの分散液において、さらに少なくとも6個の互いに直線状に結合したC原子を含み、1,2-置換ビニル基を含むかあるいはビニル基を含まないエステル化合物を含むことを特徴とする分散液。

2. エステル化合物として

a) 合成又は天然の、鎖長がC<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>の飽和、

【式中、

R<sub>1</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルであり、

R<sub>2</sub>は、水素又はメチルであり、

mは、1~4であり、

nは、4~12である】

に対応するベルフルオロアルキル(メタ)アクリレートである第1項記載の分散液。

4. ベルフルオロアルキル基を持たないモノマーが式



および



又は



又は

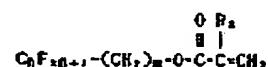


不飽和および/又は置換脂肪酸とモノ、ジー、トリおよびポリオールのエステルおよび/又は部分エステル、

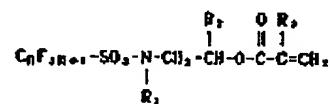
b) ジー、トリーオおよびテトラカルボン酸と鎖長C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>の飽和又は不飽和脂肪族アルコールのエステルおよび/又は部分エステル、

c) 分子量が約1,000~3,000の多価アルコールおよび多官能性カルボン酸を基にしたポリエステルを含む第1項記載の分散液。

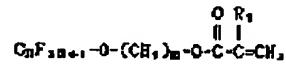
3. ベルフルオロアルキルモノマーが式



および



および



【式中、

R<sub>1</sub>は、水素、メチル又はフッ素であり、

R<sub>2</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル基であり、

R<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキルであり、

R<sub>4</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>、

-CH<sub>2</sub>-OH、-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>又は-CH<sub>2</sub>-O-C-CH<sub>3</sub>であり、

R<sub>5</sub>は、H、CH<sub>3</sub>、F又はClであり、

R<sub>6</sub>は、Cl、F、OR<sub>1</sub>、アエニル、-OC-R<sub>2</sub>又はCNであり、

R<sub>7</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキルである】

に対応するものである第1項記載の分散液。

5. ベルフルオロアルキル基を持たないコモノマーがC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルカノールのビニルエステル又はアクリルおよびメタクリルエステルおよびC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルカノールのアクリルおよびメタクリルエステルである第1項又は4項に記載の分散液。

6. グラフトベースとして疎水性ビニルポリマーおよび／又は重結合物を使用された第1項記載の分散液。

7. 分散液に付加的に含まれる、炭素数が少くとも6個の非共重合エステル化合物の含有率が使用したモノマーに対して2～50質量%、好ましくは5～35質量%である第1項記載の分散液。

8. 第1項記載の水分散液を使用することを特徴とする布、じゅうたん、革および紙の仕上げ法。

9. 第1項記載の分散液と他のフタミ含有ポリマー分散液の組み合せを用いる第8項記載の方法。

10. 第1項記載の分散液とポリシロキサン分散液の組み合せを用いる第8項記載の方法。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田島平吉



第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号
C 14 C 9/00		7141-4F
D 06 M 15/277		9048-4L
D 21 H 19/20		
// C 09 K 3/18	102 103	8318-4H 8318-4H

⑥発明者	ロルフ・フォルカー・マイヤー	ドイツ連邦共和国デ-4150クレーフエルト・ブーフハイマー・シュトラーセ 23
⑥発明者	ビルフリート・ユルトマン	ドイツ連邦共和国デ-5992ナハロツト・ビブリングベルデ・ヒンターフエゼルデ 27
⑥発明者	ベーター・ゼリンガー	ドイツ連邦共和国デ-5090レーフエルクーゼン・フィヒテ・シュトラーセ 35